

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062448

(43)Date of publication of application : 04.03.2003

(51)Int.Cl. B01J 19/00
B01D 17/00
B01J 19/08
B01J 19/12
C07C 67/293
C07C 69/003
C07C 69/757
C07D311/82

(21)Application number : 2001-254109 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

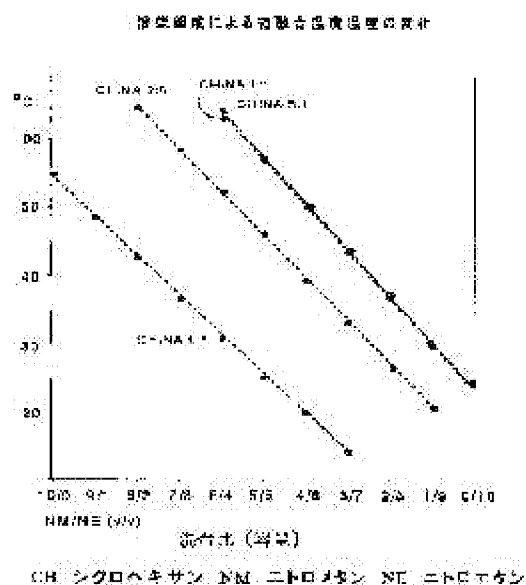
(22)Date of filing : 24.08.2001 (72)Inventor : CHIBA KAZUHIRO
KONO YUUKAI

(54) COMPATIBLE MULTIPHASE ORGANIC SOLVENT SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compatible multiphase organic solvent system facilitating the control of chemical reaction or the like and the separation/refining of a chemical substance after treatment such as chemical reaction or the like.

SOLUTION: The solvent system comprises two or more kinds of single organic solvents or a mixed solvent. The solvent system can reversibly change two solvent states of a uniform compatible mixed solvent system, wherein two or more kinds of the single organic solvents or the mixed organic solvent are uniformly mixed in a compatible state, and a separated solvent system, which is separated into two or more kinds of phases based on two or more kinds of the single organic solvents or the mixed organic solvent constituting the solvent system, by changing a temperature condition. In the condition constituting the uniform compatible mixed solvent system, a chemical



component only dissolved in one organic solvent or the organic solvent system can be uniformly dissolved. The application of the organic solvent system to chemical reaction or the like is also disclosed.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Fundamentally, this invention relates to the manufacturing method of the compound using the solvent system with easy control and easy recovery of a resultant and this reactional solvent system of the reaction. In the system using an electrolyte especially, The solvent system which can change easily reversibly two or more sorts of the single organic solvents or mixed organic solvents which constitute said uniform compatible mixed solvent system for the state and electrolyte of the uniform compatible mixed solvent system which dissolves an electrolyte into the state of a part liquation intermediation system which can be dissolved and divided into the phase of separated 1 which is used as the main ingredients, It is related with the manufacturing method of the compound using a reactional solvent system and this reactional solvent system.

[0002]

[Description of the Prior Art]In a chemical reaction, if the output made into a catalyst, a reaction adjuvant, a by-product, etc. and the purpose is easily separable, it not only can reduce separating operation substantially, but it can control making environment generate an obnoxious waste as much as possible by reduction etc. of the drugs used at a process. By the way, in the laboratory level, the following are proposed as a method of making separation of output easy until now.

The solid-phase-synthesis method for performing a series of reactions with the molecule which has melted into the molecule etc. and solvent of the solid surface in this dispersing solvent where a solid is distributed in 1 and a solvent by a solid surface.

The fluorine system compatibility biphasic response system which combined 2, the alkanes which were fluorinated, and a common low polar organic solvent.

3, water, and the reaction system using phase transfer catalysis on the two phase system of

an organic solvent. In these systems of reaction, each solvent component is dissolved with heating by 2. However, the solvent and compatibility whose solvent which can be used is low polar and which were fluorinated are restricted to the low-polar, comparatively high thing. In order to dissolve the target substance in that an expensive fluorination solvent is required and a fluorination solvent, Since this characteristic was not looked at by that that substance also needs to carry out fluorination processing and the high dielectric constant solvent, when dealing with the reaction in which organicity and mineral were dissolved, and polar substances, such as biomolecule, there were problems -- it is difficult in many cases etc. -- in them. moreover -- 3 can also be said to be the system of reaction which combined the solvent and lower dielectric constant solvent (or low polar) of high permittivity (or high polarity) -- these solvents -- the difference in character -- by change of easy external conditions, although two phase structure is formed. A reversible uniform mixed solvent system is made to form, and the thing is not obtained. The reaction is restricted with the interface of the separated bilayer and it is hard to say that reactivity is high.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the technical problem of this invention is building the system of reaction which solved the problems of control of the reaction of said conventional technology, and the separation refinement of a resultant. While inquiring wholeheartedly that said problem should be solved, The nonpolar organic solvent (it is a concept containing the mixed organic solvent which mixed these with the independent single organic solvent with the suitable mixture ratio.) and the polar organic solvent (this is also a concept containing the mixed organic solvent which mixed these with the independent single organic solvent with the suitable mixture ratio.) with specific this invention persons, It is reversibly and easily convertible for two solvent states with the state of a uniform compatible mixed solvent system, and the state of a separation solvent system which carried out phase separation by the solubility over a chemical entity differing and changing temperature conditions, and. It was able to find out that the solvent system which fills a substantial reaction condition only in a uniform compatible mixed solvent state could be built, and said technical problem was able to be solved.

[0004]The polar solvent which usually dissolves an electrolyte was difficult not to make the state of a uniform compatible mixed solvent system from as easy conditions as the solvent of a nonpolar organic solvent, but to make it especially reversibility. However, in solvent SHISUMU which this invention persons found out this time, State of a uniform compatible mixed solvent system where the solvent of 1 could dissolve the electrolyte and the electrolyte was dissolved - the state where an electrolyte is dissolved only in the single organic solvent or mixed organic solvent which uses as the main ingredients the solvent of 1 which carried out phase separation, and it can separate into it, It found out that it was reversibly realizable only by

controlling temperature. Discovery of this phenomenon is a completely surprising thing, and is ***(ing)** [use an ionic substance for the system of reaction in many cases, and]-to design [of the future various systems of reaction], and construction-offer of solvent system of this invention ********* size since the separation removal of the ionic material after a reaction was difficult. I think that not only a reaction process but the configuration of the functional system which controlled a refining system and compatible-phase separation, for example, the system etc. which are energized at a certain criticality temperature, is considered, and the solvent system of this invention is useful also as a new functional material.

[0005]

[Means for Solving the Problem]The 1st of this invention is a solvent system which consists of two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents, and this solvent system, This solvent system. Two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents to constitute two or more sorts which constitute a uniform compatible mixed solvent system which carried out compatible mixing uniformly, and this solvent system of said single organic solvents or mixed organic solvents in the two solvent system state with a separation solvent system divided into two or more sorts of phases used as the main ingredients temperature conditions. It is a solvent system being able to dissolve uniformly a chemical entity which dissolves only in a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 on conditions which can carry out a change of state reversibly, and constitute this uniform compatible mixed solvent system by changing. "Dissolving only in a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1" in this specification, It does not say that it does not dissolve in other single organic solvents or mixed organic solvents at all, but most added chemical entities dissolve in a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1, and about several percent is a concept including a case where other single organic solvents or a mixed organic solvent melts.

[0006]Preferably, a chemical entity is a chemical entity which participates in a reaction, and a phase which uses as the main ingredients an organic solvent or an organic solvent system of at least 1 which constitutes a solvent system dissolves one ingredient of a chemical entity which participates in said reaction at least, And conditions which advance a substantial chemical reaction in the state of a separation solvent system are not fulfilled, Are it said solvent system by which it is characterized to fulfill conditions which advance said chemical reaction only in a state of a uniform compatible mixed solvent system, and more preferably, A single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 comprises a compound of a cycloalkane series, Other single organic solvents or mixed organic solvents Nitroalkane, nitril, It is said solvent system characterized by a thing as which it is chosen from a group which consists of alcohol, alkyl halide, an amide compound, and sulfo- KISAIDO, and which comprises a kind at least, A carbon number of an alkyl group of nitroalkane is 1, 2, or 3 much more preferably, A carbon

number of an alkyl group of nitril is 1, 2, or 3, and an amide compound is N-dialkyl or N-monoalkyl amide, and a carbon number of the sum total of an alkyl group and a formyl group, or an acyl group is six or less, and carbon number of alcohol is eight or less, A carbon number of an alkyl group of sulfo- KISAIDO is 1, 2, or 3, and an alkyl group of alkyl halide is the aforementioned solvent system, wherein a carbon number is six or less.

[0007]The 2nd of this invention is a solvent system which consists of two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents, and this solvent system, This solvent system. In the two solvent system state with a separation solvent system which divided two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents which constitute a uniform compatible mixed solvent system in which two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents to constitute carried out compatible mixing uniformly, and this solvent system into two or more sorts of phases used as the main ingredients, temperature conditions. A solvent system being able to dissolve uniformly a chemical entity which can carry out a change of state reversibly by changing, and dissolves only in an organic solvent or an organic solvent system of 1 in a state of this homogeneous-mixing solvent system is used, Using a chemical entity which participates in a reaction as a chemical entity, after addition of this chemical entity, Make it temperature conditions which realize a state of a uniform compatible mixed solvent system of fulfilling conditions of a chemical reaction, and a reaction is advanced, Subsequently, two or more sorts which constitute this solvent system of each single organic solvents or mixed organic solvents are made into temperature divided into two or more phases used as the main ingredients, a phase which uses a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 as the main ingredients for output -- or it is a manufacturing method of a compound carrying out separate recovery as a sludge.

[0008]A single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 comprises a compound of a cycloalkane series preferably, Other single organic solvents or mixed organic solvent systems Nitroalkane, nitril, It is a manufacturing method of the aforementioned compound using a solvent system which is chosen from a group which consists of alcohol, alkyl halide, an amide compound, and sulfo- KISAIDO, and which comprises a kind at least, A carbon number of an alkyl group of nitroalkane is 1, 2, or 3 more preferably, A carbon number of an alkyl group of nitril is 1, 2, or 3, and carbon number of an amide compound of an alkyl group of N-dialkyl or N-monoalkyl amide and an acyl group, or a formyl group is six or less, carbon number of alcohol is eight or less -- an alkyl group of sulfo- KISAIDO -- a carbon number -- 1 and 2 -- again -- or it is 3 and an alkyl group of alkyl halide is a manufacturing method of said compound using a solvent system whose carbon number is six or less.

[0009]It is a manufacturing method of each of said compound irradiating with light of ultraviolet - visible light a manufacturing method and the system of reaction of each of said compound advancing a reaction by electrolysis, using an electrolyte as a chemical entity which

participates in said reaction, and advancing a reaction.

[0010]

[A mode of operation of this invention] This invention is explained more to details.

A. A solvent system of this invention consists of two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents which can take at least a state of a uniform compatible mixed solvent system, and a state of a separation solvent system divided into two or more phases reversibly by few temperature changes. Combination of a single organic solvent or a mixed organic solvent with this characteristic is the foundations of a solvent system of this invention.

A single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 and 1, As a compound group which is a low polar organic solvent fundamentally and constitutes this solvent, An alkane, cycloalkane, an alkene, an alkyne, aromatic compounds, etc. can be mentioned, as a desirable thing, a compound of a cycloalkane series can be mentioned and cyclohexane can be especially mentioned as a desirable thing as a desirable thing. In relation to conversion of a chair type-boat conformation isomer of cyclohexane taking place on comparatively [in temperature] quiet conditions in connection with other solvents, it can be surmised that a solvent system of said this invention is realized. Cyclohexane has the advantage that the melting point is comparatively as high as 6.5 **, and output after a reaction, etc. are solidified and it can dissociate, and can be said to be a desirable solvent also from this field.

[0011] Fundamentally as a single organic solvent or a mixed organic solvent combined with 2 and said 1, it is a high polar organic solvent. A solute which has high polarity preferably, for example, mineral, organic salt, an inorganic base, Inorganic acid, an organic base, organic acid, Lewis acid, a Lewis base, both ionic substances, An ionicity photosensitizer (methylene blue), a supporting electrolyte, an organic metallic compound, Alcohol, phenol, aromatic compounds, carboxylic acid, amine, aldehyde, Ketone, ether, amide, a nitration thing, a halogenide, a thiol, Sulfone, sulfo- KISAIDO, isonitrile, an acid anhydride, ester species, What dissolves selectively which polar organicity molecule, water, polar polymers, amino acid, peptide, protein and its derivative, nucleic acid and its derivative, sugars and its derivative, lipid, its derivative, etc. can be mentioned. As a more desirable solvent, nitroalkane, nitril, alcohol, alkyl halide, an amide compound, sulfo- KISAIDO, etc. can be mentioned.

[0012] Since it is premised on using for various reactions as what constitutes said solvent system, it is relation with various reactions, It is required to be the characteristic of dissolving a solute, a catalyst, a substrate, a reaction adjuvant, etc. which are involved and used for this reaction in a state of a uniform compatible mixed solvent system, and, naturally it is chosen in consideration of this viewpoint.

[0013] B. Explain an outline of a principle of manufacture of a compound using this invention solvent system according to drawing 1. The state where it has separated into each single organic solvent or mixed organic solvent is shown, and A of drawing 1 is explaining by a case

where what dissolves a catalyst and a reaction adjuvant for what dissolves reaction raw materials as other solvents is used as a solvent on 1 for convenience here. B changes temperature conditions into a state of a uniform compatible mixed solvent system, and explains a process which is advancing a reaction. C is separated into each solvent phase which uses as the main ingredients a solvent which constitutes a solvent system reversibly from said temperature conditions, A state of a separation solvent system divided into a phase which dissolves output, and a phase in which the dissolution was dissolved for a catalyst and a reaction adjuvant is shown, and how a principle of a solvent system of this invention separates output is explained.

[0014]When cyclohexane is used here as a solvent which dissolves output, for example, there is an advantage that output is easily recoverable, by being able to separate a generation phase as a solid, if it cools at 0 **, heating output separated as a solid, and carrying out evaporative removal of the cyclohexane.

[0015]

[Example]First, the example of a solvent system is explained. Explanation here is for explaining the principle of this invention to details more.

This invention is not limited.

[0016]In 110 ** of examples breath pressure, 50 ml of nitroalkane added to the reaction vessel (glass) at 10 ml of cyclohexane. The mixture of nitromethane and nitroethane was used as nitroalkane. As a mixture, the mixture ratio 10:0 (50 ml : 0 ml), 9:1 (45 ml : 5 ml), 8:1 (40 ml : 10 ml), 7:3 (35 ml : 15 ml), 6:4 (30 ml : 20 ml), 5:5 (25 ml : 25 ml), 4:6 (20 ml : 30 ml), What was set to 3:7 (15 ml : 35 ml), 2:8 (10 ml : 40 ml), 1:9 (5 ml : 45 ml), and 0:10 (0 ml : 50 ml) was prepared, respectively. In these 11 kinds of mixture of organic solvents, a nitromethane:nitroethane ratio separates into two phases (lower layer which uses as the main ingredients the upper layer which uses cyclohexane as the main ingredients, and nitroalkane) from 10:0 altogether at 10 ** in the range of 3:7.

[0017]When temperature was respectively raised one by one to this solution, it became a uniform compatible mixed solution thoroughly by heating beyond the temperature shown in the graph of drawing 2. As long as it maintained [these uniform compatible mixed solution systems] at a high temperature beyond the equalized temperature, even if it did not perform a physical operation of stirring etc. from the exterior, they maintained the homogeneous solution in the state of settlement. Shortly after cooling again below to equalization temperature, it separated into two phases (minute liquation intermediation system). The phenomenon of the change of state of this uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system can be carried out on a repetition reversible target with heating and cooling.

Nitromethane: Although the nitroethane ratio became a homogeneous solution at 10 **, it

divided the thing of 2:8 to 0:10 into two phases by cooling one by one. It became a uniform compatible mixed solution system again with heating, and the change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system was able to be reversibly repeated with cooling and heating also about these solutions.

[0018]the cyclohexane:nitroalkane (nitroalkane is nitromethane, nitroethane, or its mixture) in example 2 Example 1 -- when the ratio was changed, the temperature which shows the change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system changed. If the presentation of nitroalkane (mixture of nitromethane and nitroethane) is changed in the case of the cyclohexane:nitroalkane 2:5 (50 ml of : with a cyclohexane of 20 ml nitroalkane) as shown in drawing 2, Although the temperature which shows the state of a uniform compatible mixed solution system as well as Example 1 changed, about 25 ** of this temperature became high rather than the case of the cyclohexane:nitroalkane 1:5.

Cyclohexane: Nitroalkane In the case of 1:1 (30 ml of : with a cyclohexane of 30 ml nitroalkane), the temperature of the change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system became high further. however, the rate of cyclohexane -- cyclohexane: -- even if it made it higher than the case of the nitroalkane 1:1, the temperature of the change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system did not change any more. The thing which change this solvent mixture into the state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system and for which things can be carried out became clear from this at a respectively corresponding temperature by changing the rate of cyclohexane, nitromethane, and nitroethane.

[0019]The mixed organic solvent system to which such the characteristic added the organic solvent (for example, propionitrile) of cyclohexane acetonitrile and cyclohexane acetonitrile arbitration and organic solvents (for example, dimethylformamide) arbitrary to cyclohexane-nitroalkane was also observed.

[0020]Temperature characteristics of the change of state to a uniform compatible mixed solution system of an example 3 cyclohexane-dimethylformamide (DMF)-dimethylacetamide (DMA) mixed solvent system. In 310 ** of figures, and breath pressure, 50 ml of mixtures of DMF and DMA were added, and the solvent system which combined with the reaction vessel (glass) the dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA) which are 50 ml of cyclohexane and an amide system organic solvent was prepared. An amide system organic solvent the mixture ratio of DMF-DMA 10:0 (50 ml : 0 ml), 9:1 (45 ml : 5 ml), 8:1 (40 ml : 10 ml), 7:3 (35 ml : 15 ml), 6:4 (30 ml : 20 ml), 5:5 (25 ml : 25 ml), 4:6 (20 ml : 30 ml), What was changed into 3:7 (15 ml : 35 ml), 2:8 (10 ml : 40 ml), 1:9 (5 ml : 45 ml), and 0:10 (0 ml : 50 ml) was prepared and used. These 11 kinds of mixture of organic solvents were altogether divided into two phases (lower layer which uses as the main ingredients the upper layer which uses

cyclohexane as the main ingredients, and an amide system organic solvent) in 10 **. About this solution, when temperature was raised one by one respectively, it changed into the state of a uniform compatible mixed solvent system thoroughly by heating beyond the temperature shown in a graph. As long as it maintained [these uniform compatible mixed solution systems] at a high temperature beyond the equalized temperature, even if it did not perform a physical operation of stirring etc. from the exterior, they maintained the uniform compatible mixed solvent system in the state of settlement. Shortly after cooling again below to the temperature which will be in the state of a uniform compatible mixed solvent system, it separated into two phases (minute liquation intermediation system). The phenomenon of the change of state of this uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system can be carried out on a repetition reversible target with heating and cooling.

[0021]Temperature characteristics of the change of state to a uniform compatible mixed solution system of an example 4 cyclohexane-acetonitrile (AN)-propionitrile (PN) mixed solvent system. In 410 ** of figures, and breath pressure, 50 ml of mixtures of acetonitrile (MeCN) which is 50 ml of cyclohexane and a nitrile system organic solvent, and propionitrile (EtCN) were added to the reaction vessel (glassware). A 2 tolyl system organic solvent the mixture ratio of MeCN/EtCN 10:0 (50 ml : 0 ml), 9:1 (45 ml : 5 ml), 8:1 (40 ml : 10 ml), 7:3 (35 ml : 15 ml), 6:4 (30 ml : 20 ml), 5:5 (25 ml : 25 ml), 4:6 (20 ml : 30 ml), What was set to 3:7 (15 ml : 35 ml), 2:8 (10 ml : 40 ml), 1:9 (5 ml : 45 ml), and 0:10 (0 ml : 50 ml) was prepared and used. In 10 **, the ratio of MeCN/EtCN divided these 11 kinds of mixture of organic solvents into two phases (lower layer which uses as the main ingredients the upper layer which uses cyclohexane as the main ingredients, and an amide system organic solvent) or more in 2/8 (minute liquation intermediation system). When temperature was respectively raised one by one to this solution, it became a uniform compatible mixed solution system by heating beyond the temperature shown in a graph. As long as it maintained [these uniform compatible mixed solution systems] at a high temperature beyond the equalized temperature, even if it did not perform a physical operation of stirring etc. from the exterior, they maintained the state of a uniform compatible mixed solution system in the state of settlement. Shortly after cooling again below to the temperature which will be in the state of a uniform compatible mixed solution system, it separated into two phases (minute liquation intermediation system). The phenomenon of the change of state of this uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system can be carried out on a repetition reversible target with heating and cooling.

[0022]Each single organic solvent or mixed organic solvent which constitutes the state and solvent system of a uniform compatible mixed solution system which dissolves uniformly the chemical entity at the time of using the solvent system of this invention here is divided into the phase used as the main ingredients, It is for explaining that said chemical entity is divided into

the phase of separated 1, and that it is a solvent system which will be easy to separate a chemical entity after a chemical reaction if it puts in another way.

[0023]Explanation of the system of recovery of said photoreaction initiator to the phase which the dissolution-part liquation intermediation system to a uniform compatible mixed solution system of the photoreaction initiator in a solvent system separated.

In 525 ** of examples, and breath pressure, the cyclohexane:nitroethane:nitromethane 15:4:1 (15 ml : 4 ml : 1 ml) is put into glassware. In these temperature conditions, the upper layer which uses cyclohexane as the main ingredients, and nitroalkane (nitromethane and mixture of nitroethane) were divided into the lower layer used as the main ingredients. When 1 mg of methylene blue (photoreaction initiator) was added to this solvent system, not less than 99.9% dissolved in the lower layer. Next, when this mixed solution was heated at 45 **, it became a uniform compatible mixed solution system, and methylene blue also dissolved into said homogeneous solution system. Shortly after cooling this solution to 25 ** again, the solution was divided into two phases (minute liquation intermediation system), and not less than 99.9% of methylene blue was dissolved only in the lower layer (nitroalkane layer). In the nitroalkane mixture (composition ratio: nitromethane : nitroethane 4:1) used by this example. The ratio of cyclohexane to nitroalkane was able to be changed arbitrarily, the change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system was able to be repeated similarly, and methylene blue was able to be collected to the nitroalkane phase in the separation solvent system.

[0024]The alternative oxidation reaction using the solvent system containing example 6 electrolyte and an oxidizable organic compound is shown. The change of state of a uniform compatible mixed solution system-part liquation intermediation system and reactivity are shown in drawing 5. Cyclohexane:nitroethane:nitromethane 1:3:2 (cyclohexane: nitroethane : : with a nitromethane of 1 ml 3 ml : 2 ml) mixed solution was prepared with 20 ** and breath pressure. The organic solvent system was divided into two phases at this time. 10 mg of hexadecanethiol was added as 200 mg of lithium perchlorate, and an electrolysis substrate as a supporting electrolyte to this mixed solution. In the lower layer (phase which uses nitroalkane as the main ingredients and lithium perchlorate is mainly dissolving) of this solution, a glassy carbon electrode (working pole), The platinum negative pole, and silver and a silver chloride normal electrode were inserted, potential was changed by a round trip (cyclic voltammetry) and 100-millivolt per second to -0.2-2.0 volts, and the current amount corresponding to it was measured. At this temperature, since the solvent system was in the state of a separation solvent system as a result, oxidation of hexadecanethiol was hardly started and the remarkable peak which shows oxidation of a thiol group was not observed.

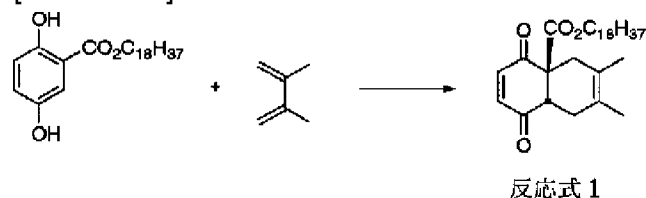
[0025]Next, the whole became a uniform solution when this solution was heated at 55 ** (uniform compatible mixed solution system). When the potential-current curve was similarly

measured in this state, the signal which shows oxidation of a thiol group very notably was observed. When it cools at 20 ° further again and a potential-current curve is measured, this oxidation wave is no longer observed. Since most supporting electrolytes dissolve in a lower layer (nitroalkane phase) and most electrolysis substrates are dissolving in the upper layer (cyclohexane phase) from these things after the solution system has carried out phase separation (minute liquation intermediation system) at 20 °, the electronic transition in an electrode surface does not happen. However, since a supporting electrolyte and an electrolysis substrate dissolve into a homogeneous solution after carrying out a uniform compatible mixed solution system, it is because the discharge to an electrode takes place easily. Thus, by controlling few temperature changes, the distribution state in the solvent system of an electrolyte or a solute can be changed, and advance and selectivity of a chemical reaction can be controlled.

[0026] Example 7 octadecyl Electrolysis Diels-Alder reaction of 2,5-dihydroxy benzoate and 2,3-dimethylbutadiene. Octadecyl 12 mg of 2,5-dihydroxy benzoate and 30 mg of 2,3-dimethylbutadiene are dissolved in 5 ml of cyclohexane, and 3 ml of nitroethane, 2 ml of nitromethane, and 50 mg of acetic acid are added further. This solution was divided into the two phase in 25 ° breath pressure. It became a uniform solution when this was heated to 68 ° (breath pressure). In this state, a platinum board is used for the anode at the glassy carbon plate negative pole, and it is with the terminal voltage of 2.0 volts, and 0.3 mA of current. Quantity of electricity which is equivalent to 2.2 electrons per benzoate monad was given. Then, to 25 °, cooling and after carrying out phase separation, output was collected from the cyclohexane phase for reaction mixture. 48% of yield. The above-mentioned reaction formula 1 is shown below.

[0027]

[Formula 1]

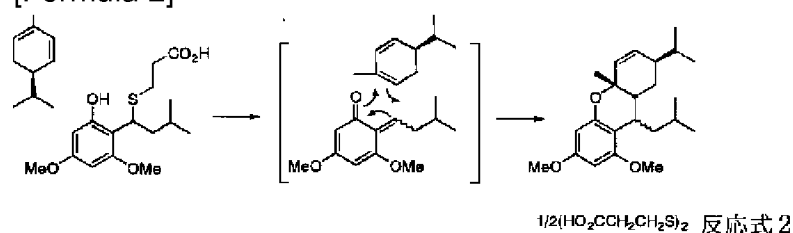


[0028] Chroman composition by example 8 photoelectron transfer. It is 3 in the bottom of the condition of 25 ° and breath pressure, and the Pyrex (registered trademark) glassware. - [1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3-methylbutylthio] 7.2 mg is added for 5.2 mg and alpha phellandrene to 5 ml of cyclohexane, 4 ml of nitroethane, and the solvent system of 1 ml of nitromethane, and propanoic acid is dissolved. Furthermore, it is lithium perchlorate (the carbon-sulfur joint cleavage reaction accompanying the photoelectron transfer of the sulfur atom which runs by carrying out an optical exposure to methylene blue). [and] And the

function of a promotion operation of intermolecular ring closure is carried out. 264 mg and 2.3 mg of methylene blue are added, and it is made to dissolve thoroughly. Lithium perchlorate and methylene blue dissolved in the lower layer (nitroalkane phase) thoroughly. By heating this solution to 55 **, it was made to equalize thoroughly and irradiated with the halogen lamp (from a light lamp and 400 nm of wavelength bands to 700 nm) from the glassware exterior under the argon gas air current for 4 hours. Phase separation happened again by cooling reaction mixture to 25 ** after the end of an exposure (minute liquation intermediation system). At this time, methylene blue, lithium perchlorate, the disulfide generated with reaction advance, and unreacted raw materials were collected by the lower layer. Output was collected by the cyclohexane layer. 53% of yield. The reaction formula 2 of the above-mentioned reaction is shown below.

[0029]

[Formula 2]



[0030]In an electrode reaction, the organic solvent which dissolves a supporting electrolyte and it other than an electrolysis substrate (it is an oxidizability substance when performing electrolytic oxidation) is required. Generally an electrolysis substrate and a supporting electrolyte must be added in single compatible liquid, an electrode reaction must be performed, and the output and the supporting electrolyte which were obtained from the electrolysis substrate by the chemical alteration after ending reaction must be separated. By using the solvent system which can carry out a change of state reversibly in Examples 5, 6, 7, and 8 by changing temperature conditions into two solvent system states of uniform compatible mixing unit systems and a separation solvent system, The chemical reaction (a photochemical reaction, an electrolysis reaction) was carried out in the state of uniform compatible mixing unit systems, and separation of two or more ingredients (for example, output and an electrolyte) has been further realized in the state of the separation solvent system.

[0031]

[Effect of the Invention]As stated above, the change of state of a uniform compatible mixed solution system and a separation solvent system is easily controllable by control of temperature by using the solvent system of this invention, The outstanding effect that the processor treating the chemical which can realize easily separation and refining of control of a reaction, output, etc. by control of this change of state, the system of reaction, etc. can be built is brought about. Since the characteristics, such as an electrical property, are controllable by

the change of state of a uniform compatible mixed solution system and a separation solvent system, the outstanding effect that the design of the functional system using these characteristics is also possible, and construction of new art can also be expected is brought about.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Are a solvent system which consists of two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents, and this solvent system, This solvent system. Two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents to constitute two or more sorts which constitute a uniform compatible mixed solvent system which carried out compatible mixing uniformly, and this solvent system of said single organic solvents or mixed organic solvents in the two solvent system state with a separation solvent system divided into two or more sorts of phases used as the main ingredients temperature conditions. A solvent system being able to dissolve uniformly a chemical entity which dissolves only in a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 on conditions which can carry out a change of state reversibly, and constitute this uniform compatible mixed solvent system by changing.

[Claim 2]A chemical entity is a chemical entity which participates in a reaction, and a phase which uses as the main ingredients an organic solvent or an organic solvent system of at least 1 which constitutes a solvent system dissolves one ingredient of a chemical entity which participates in said reaction at least, And the solvent system according to claim 1 not fulfilling conditions which advance a substantial chemical reaction in the state of a separation solvent system, but fulfilling conditions which advance said chemical reaction only in a state of a uniform compatible mixed solvent system.

[Claim 3]A single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 comprises a compound of a cycloalkane series, The solvent system according to claim 1 or 2 characterized by a thing as which other single organic solvents or mixed organic solvents are chosen from a group which consists of nitroalkane, nitril, alcohol, alkyl halide, an amide compound, and sulfo- KISAIDO, and which comprises a kind at least.

[Claim 4]A carbon number is 1, 2, or 3, and a carbon number of an alkyl group of nitril of an alkyl group of nitroalkane is 1, 2, or 3, The sum total of an amide compound of a carbon

number of an alkyl group of N-dialkyl or N-monoalkyl amide and an acyl group, or a formyl group is six or less, The solvent system according to claim 4, wherein carbon number of alcohol is eight or less, and a carbon number of an alkyl group of sulfo- KISAIDO is 1, 2, or 3 and a carbon number of an alkyl group of alkyl halide is six or less.

[Claim 5]Are a solvent system which consists of two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents, and this solvent system, This solvent system. In the two solvent system state with a separation solvent system which divided two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents which constitute a uniform compatible mixed solvent system in which two or more sorts of single organic solvents or mixed organic solvents to constitute carried out compatible mixing uniformly, and this solvent system into two or more sorts of phases used as the main ingredients, temperature conditions. A solvent system being able to dissolve uniformly a chemical entity which can carry out a change of state reversibly by changing, and dissolves only in a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 in a state of this homogeneous-mixing solvent system is used, Using a chemical entity which participates in a reaction as a chemical entity, after addition of this chemical entity, Make it temperature conditions which realize a state of a uniform compatible mixed solvent system of fulfilling conditions of a chemical reaction, and a reaction is advanced, Subsequently, two or more sorts which constitute this solvent system of each single organic solvents or mixed organic solvents are adjusted to temperature divided into two or more phases used as the main ingredients, a phase which uses a single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 as the main ingredients for output -- or a manufacturing method of a compound carrying out separate recovery as a sludge.

[Claim 6]A single organic solvent or a mixed organic solvent of 1 comprises a compound of a cycloalkane series, Other single organic solvents or mixed organic solvent systems Nitroalkane, nitril, A manufacturing method of the compound according to claim 5 using a solvent system which is chosen from a group which consists of alcohol, alkyl halide, an amide compound, and sulfo- KISAIDO, and which comprises a kind at least.

[Claim 7]A carbon number of an alkyl group of nitroalkane is 1, 2, or 3, and a carbon number of an alkyl group of nitril is 1, 2, or 3, The sum total of an amide compound of a carbon number of an alkyl group of N-dialkyl or N-monoalkyl amide and an acyl group, or a formyl group is six or less, alcohol is eight or less carbon number -- an alkyl group of sulfo- KISAIDO -- a carbon number -- 1 and 2 -- again -- or a manufacturing method of the compound according to claim 6 which is 3 and is characterized by an alkyl group of alkyl halide using a solvent system which is six or less carbon number.

[Claim 8]A manufacturing method of the compound according to claim 5, 6, or 7 characterized by advancing a reaction by electrolysis using an electrolyte as a chemical entity which participates in a reaction.

[Claim 9]A manufacturing method of a compound given in claim 5, 6, or 7 irradiating the system of reaction with light of ultraviolet - visible light, and advancing a reaction.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-62448

(P2003-62448A)

(43)公開日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	B 4 C 0 6 2
B 0 1 D 17/00		B 0 1 D 17/00	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	A 4 H 0 0 6
19/12		19/12	C
C 0 7 C 67/293		C 0 7 C 67/293	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-254109(P2001-254109)

(22)出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 千葉 一裕

東京都武蔵野市吉祥寺東町2-24-32

(72)発明者 河野 悠介

東京都渋谷区本町3-48-8

(74)代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

最終頁に続く

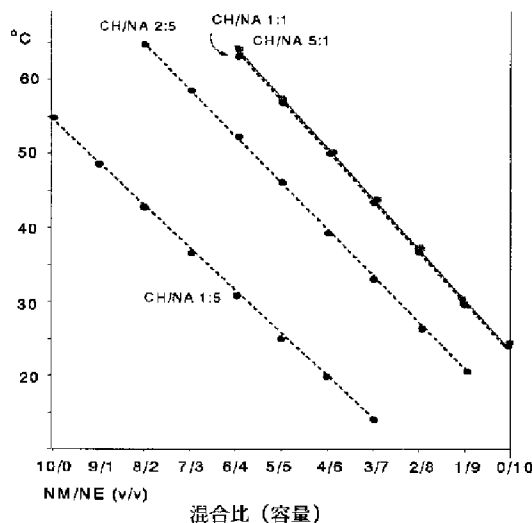
(54)【発明の名称】 相溶性一多相有機溶媒システム

(57)【要約】

【課題】 化学反応などの制御および該反応などの処理後の化学物質の分離・精製が容易な溶媒システムの提供

【解決手段】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一の有機溶媒または有機溶媒系のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システム、該溶媒システムの化学反応などへの応用。

溶媒組成による相融合温度温度の変化



CH シクロヘキサン NM ニトロメタン NE ニトロエタン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一

の単一有機溶媒または混合有機溶媒にのみ溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システム。

【請求項2】 化学成分が反応に関与する化学成分であり、溶媒システムを構成する少なくとも一の有機溶媒または有機溶媒系を主成分とする相は少なくとも前記反応に関与する化学成分の一分を溶解し、かつ、分離溶媒系の状態では実質的な化学反応を進行させる条件を満たさず、均一相溶混合溶媒系の状態においてのみ前記化学

反応を進行させる条件を満たすことを特徴とする請求項1に記載の溶媒システム。

【請求項3】 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載の溶媒システム。

【請求項4】 ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基の炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数の合計は6以下であり、アルコールは炭素数が8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が6以下であることを特徴とする請求項4に記載の溶媒システム。

【請求項5】 二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一混合溶媒系の状態において一の単一有機溶媒または混合有機溶媒のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムを用い、化学成分として反応に関与する化学成分を用い、該化学成分の添加後、化学反応の条件を満たす均一相溶混合溶媒系の

状態を実現する温度条件にして反応を進行させ、次いで該溶媒システムを構成する二種以上のそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする複数の相に分離する温度に調整し、生成物を一の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相にまたは析出物として分離回収することを特徴とする化合物の製造方法。

【請求項6】 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒系がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものである溶媒システムを用いることを特徴とする請求項5に記載の化合物の製造方法。

【請求項7】 ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数の合計は6以下であり、アルコールは炭素数8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数6以下である溶媒システムを用いることを特徴とする請求項6に記載の化合物の製造方法。

【請求項8】 反応に関与する化学成分として電解質を用い、電解により反応を進行させることを特徴とする請求項5、6または7に記載の化合物の製造方法。

【請求項9】 反応系に紫外～可視光の光を照射して反応を進行させることを特徴とする請求項5、6、または7に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基本的には、反応の制御が容易であり、反応生成物の回収が容易である溶媒システムおよび該反応溶媒システムを用いた化合物の製造方法に関するものである。特に、電解質を用いる系において、電解質を溶解する均一相溶混合溶媒系の状態と電解質を前記均一相溶混合溶媒系を構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする分離した一の相に溶解して分離できる分離溶媒系の状態とに容易に可逆的に変換できる溶媒システム、反応溶媒システム、および該反応溶媒システムを用いた化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化学反応において、触媒、反応補助剤、副生成物などと目的とする生成物を容易に分離することができれば、分離操作を大幅に低減させるだけでなく、工程で使用される薬剤の減少などにより、環境に有害な廃棄物を発生させることを極力抑制することができる。ところで、実験室レベルでは、これまでに、生成物の分

離を容易にする方法としては、以下のものが提案されている。

1、溶媒中に固体を分散させた状態で、該分散溶媒中の固体表面の分子などと溶媒に溶けている分子との一連の反応を固体表面で行なう、固相合成法。

2、フッ素化されたアルカン類と一般の低極性有機溶媒を組み合わせた、フッ素系相溶性二相反応システム。

3、水および有機溶媒の二相系において相間移動触媒を用いた反応システム。これらの反応系において、2では、それぞれの溶媒成分は、加熱によって相溶する。しかしながら、使用できる溶媒が低極性であるフッ素化された溶媒と親和性が比較的高い、低極性のものに限定されている。また、高価なフッ素化溶媒が必要であること、フッ素化溶媒に目的とする物質を溶解させるために、その物質もフッ素化処理をする必要があること、高誘電率溶媒にはこの特性が見られないことから、有機および無機塩類を溶解させた反応や、生体分子など極性物質を取り扱う上で困難な場合が多い、などの問題があった。また、3は、高誘電率（または高極性）の溶媒と低誘電率溶媒（または低極性）とを組み合わせた反応系とも言え、これらの溶媒は性質の違いにより二相構造を形成するものの、簡単な外部の条件の変化により、可逆的な均一な混合溶媒系を形成させるものは得られていない。更に、反応は分離した二層の界面と限られており、反応性は、高いとはいえない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、前記従来技術の反応の制御と、反応生成物の分離精製の問題点を解決した反応系を構築することである。前記問題点を解決すべく鋭意検討する中で、本発明者らは特定の非極性有機溶媒（単独の単一有機溶媒とこれらを適当な混合比で混合した混合有機溶媒を含む概念である。）と極性有機溶媒（これも単独の単一有機溶媒とこれらを適当な混合比で混合した混合有機溶媒を含む概念である。）は、化学成分に対する溶解性が異なり、かつ温度条件を変化させることにより均一相溶混合溶媒系の状態および相分離した分離溶媒系の状態との2つの溶媒状態に、可逆的に、かつ容易に変換できると共に、均一相溶混合溶媒状態においてのみ実質的な反応条件を満たす溶媒システムを構築することができることを見出し、前記課題を解決することができた。

【0004】更に、通常電解質を溶解する極性の溶媒は、非極性有機溶媒の溶媒と簡単な条件では均一相溶混合溶媒系の状態を作らず、特に可逆性にするには困難であった。ところが、本発明者らが今回見出した溶媒システムにおいては、一の溶媒は電解質を溶解することができ、かつ電解質を溶解した均一相溶混合溶媒系の状態一相分離した一の溶媒を主成分とする単一有機溶媒または混合有機溶媒にだけに電解質を溶解して分離できる状態を、温度を制御するのみで可逆的に実現することができ

ることを見出した。この現象の発見は、全く驚くべきことであり、反応系にイオン性物質を使用することが多く、かつ、反応後のイオン物質の分離除去が難しかったことから、本発明の溶媒システムの提供は、今後の種々の反応系の設計、構築に資すること極めて大である。更に、本発明の溶媒システムは、反応工程のみならず、精製系、相溶一相分離を制御した機能性システム、例えばある臨界的な温度では通電するシステムなどの構築も考えられ、新しい機能材料としても有用と考える。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の前記単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一相溶混合溶媒系を構成する条件において一の単一有機溶媒または混合有機溶媒のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムである。なお、本明細書において「一の単一有機溶媒または混合有機溶媒のみに溶解する」というのは、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒に全く溶解しないと言うのではなく、加えた化学成分の大部分が一の単一有機溶媒または混合有機溶媒に溶解し、数%程度は他の単一有機溶媒または混合有機溶媒の溶ける場合を含む概念である。

【0006】好ましくは、化学成分が反応に関与する化学成分であり、溶媒システムを構成する少なくとも一の有機溶媒または有機溶媒系を主成分とする相は少なくとも前記反応に関与する化学成分の一成分を溶解し、かつ、分離溶媒系の状態では実質的な化学反応を進行させる条件を満たさず、均一相溶混合溶媒系の状態においてのみ前記化学反応を進行させる条件を満たすことを特徴とする前記溶媒システムであり、より好ましくは、一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものであることを特徴とする前記溶媒システムであり、一層好ましくは、ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドであり、かつアルキル基およびホルミル基またはアシル基の合計の炭素数が6以下であり、アルコールは炭素数が8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が

6以下であることを特徴とする前記の溶媒システムである。

【0007】本発明の第2は、二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒からなる溶媒システムであり、該溶媒システムは、該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒が均一に相溶混合した均一相溶混合溶媒系と該溶媒システムを構成する二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする二種以上の相に分離した分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができ、かつ、該均一混合溶媒系の状態において一の有機溶媒または有機溶媒系のみに溶解する化学成分を均一に溶解できることを特徴とする溶媒システムを用い、化学成分として反応に関与する化学成分を用い、該化学成分の添加後、化学反応の条件を満たす均一相溶混合溶媒系の状態を実現する温度条件にして反応を進行させ、次いで該溶媒システムを構成する二種以上のそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする複数の相に分離する温度にし、生成物を一の単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相にまたは析出物として分離回収することを特徴とする化合物の製造方法である。

【0008】好ましくは、一の単一有機溶媒または混合有機溶媒がシクロアルカン系の化合物から構成され、他の単一有機溶媒または混合有機溶媒系がニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイドからなる群から選択される少なくとも一種から構成されたものである溶媒システムを用いることを特徴とする前記の化合物の製造方法であり、より好ましくは、ニトロアルカンのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、ニトリルのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、アミド化合物はN-ジアルキルまたはN-モノアルキルアミドのアルキル基およびアシル基またはホルミル基の炭素数は6以下であり、アルコールは炭素数は8以下であり、スルフォキサイドのアルキル基は炭素数が1、2または3であり、またハロゲン化アルキルのアルキル基は炭素数が6以下である溶媒システムを用いることを特徴とする前記化合物の製造方法である。

【0009】更に、前記反応に関与する化学成分として電解質を用い、電解により反応を進行させることを特徴とする前記各化合物の製造方法および反応系に紫外～可視光の光を照射して反応を進行させることを特徴とする前記各化合物の製造方法である。

【0010】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の溶媒システムは、少なくとも、わずかな温度変化により、可逆的に均一相溶混合溶媒系の状態と複数相に分離した分離溶媒系の状態とを取り得る二種以上の単一有機溶媒または混合有機溶媒から成り立って

る。この特性を持つ単一有機溶媒または混合有機溶媒の組み合わせが本発明の溶媒システムの基本である。

1. 一の単一有機溶媒または混合有機溶媒は、基本的には低極性有機溶媒であり、該溶媒を構成する化合物群としては、アルカン、シクロアルカン、アルケン、アルキン、芳香族化合物などを挙げることができ、好ましいものとしては、シクロアルカン系の化合物を挙げることができ、特に好ましいものとしてシクロヘキサンを好ましいものとして挙げることができる。シクロヘキサンのイス型一舟形配座異性体の変換が他の溶媒との関連で温度的に比較的穏やかな条件で起こることに関連して、前記本発明の溶媒システムが実現されていることと推測することができる。シクロヘキサンは融点が6.5℃と比較的高く、反応後の生成物などを固化して分離できるという利点があり、この面からも好ましい溶媒とすることができる。

【0011】2. 前記1.と組み合わせられる単一有機溶媒または混合有機溶媒としては、基本的には、高極性有機溶媒である。好ましくは、高極性を有する溶質、たとえば無機塩類、有機塩類、無機塩基、無機酸、有機塩基、有機酸、ルイス酸、ルイス塩基、両イオン性物質、イオン性光増感剤(メチレンブルー)、支持電解質、有機金属化合物、アルコール、フェノール、芳香族化合物、カルボン酸、アミン、アルデヒド、ケトン、エーテル、アミド、ニトロ化合物、ハロゲン化合物、チオール、スルフォン、スルフォキサイド、イソニトリル、酸無水物、エステル類、などの極性有機分子、水、極性高分子、アミノ酸、ペプチド、タンパク質およびその誘導体、核酸およびその誘導体、糖類およびその誘導体、脂質およびその誘導体などを選択的に溶解するものを挙げることができる。より好ましい溶媒としては、ニトロアルカン、ニトリル、アルコール、ハロゲン化アルキル、アミド化合物およびスルフォキサイド等を挙げることができる。

【0012】前記溶媒システムを構成するものとしては、種々の反応に用いることを前提とするものであるから、種々の反応との関連で、該反応に関与して用いられる溶質、触媒、基質、反応補助剤等を、均一相溶混合溶媒系の状態において溶解する特性であることが必要であり、この観点を考慮して選択されることは当然である。

【0013】B. 本発明溶媒システムを用いた化合物の製造の原理の概略を図1にしたがって説明する。図1のAでは、それぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒に分離している状態を示し、ここでは便宜的に、一の上の溶媒として反応原料を溶解するものを、他の溶媒としては触媒、反応補助剤を溶解するものを用いた場合で説明している。Bは、温度条件を均一相溶混合溶媒系の状態にし、反応を進行させている工程を説明している。また、Cは、前記温度条件から、可逆的に溶媒システムを構成する溶媒を主成分とする各溶媒相に分離し、生成物

を溶解する相と触媒、反応補助剤を溶解を溶解させた相に分離した分離溶媒系の状態を示し、本発明の溶媒システムの原理により生成物を分離する方法を説明するものである。

【0014】ここで、例えば生成物を溶解する溶媒としてシクロヘキサンを用いた場合には、0℃に冷却すれば生成相は固体として分離でき、固体として分離した生成物を加熱し、シクロヘキサンを蒸発除去することにより、容易に生成物を回収できるという利点がある。

【0015】

【実施例】先ず、溶媒システムの具体例を説明する。ここでの説明は、本発明の原理をより詳細に説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0016】実施例1

10℃一気圧において、反応容器（ガラス製）にシクロヘキサン10ミリリットルにニトロアルカン50ミリリットル添加した。ニトロアルカンとしてニトロメタンとニトロエタンの混合物を用いた。混合物として、混合比を、10：0（50ミリリットル：0ミリリットル）、9：1（45ミリリットル：5ミリリットル）、8：1（40ミリリットル：10ミリリットル）、7：3（35ミリリットル：15ミリリットル）、6：4（30ミリリットル：20ミリリットル）、5：5（25ミリリットル：25ミリリットル）、4：6（20ミリリットル：30ミリリットル）、3：7（15ミリリットル：35ミリリットル）、2：8（10ミリリットル：40ミリリットル）、1：9（5ミリリットル：45ミリリットル）、および0：10（0ミリリットル：50ミリリットル）としたものをそれぞれ調製した。これら11種類の有機溶媒混合物の中で、ニトロメタン：ニトロエタン比が10：0から3：7の範囲においては10℃ではすべて2相（シクロヘキサンを主成分とする上層とニトロアルカンを主成分とする下層）に分離する。

【0017】この溶液に対し、各々逐次温度を上げたところ、図2のグラフに示す温度以上に加熱することによって、完全に均一相溶混合溶液となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一溶液を維持した。また、均一化温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した（分離溶媒系）。この均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。また、ニトロメタン：ニトロエタン比が2：8から0：10のものは、10℃では均一溶液となったが、逐次冷却することにより、2相に分離した。また、加熱により再び均一相溶混合溶液系になり、これらの溶液についても冷却、加熱によって、均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化を可逆的に繰り返すことができた。

【0018】実施例2

実施例1におけるシクロヘキサン：ニトロアルカン（ニトロアルカンは、ニトロメタン、ニトロエタンまたはその混合物）比を変化させると、均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化を示す温度が変化した。図2に示すとおり、シクロヘキサン：ニトロアルカン2：5（シクロヘキサン20ミリリットル：ニトロアルカン50ミリリットル）の場合、ニトロアルカン（ニトロメタンとニトロエタンの混合物）の組成を変化させると、実施例1と同様に均一相溶混合溶液系の状態を示す温度は変化した。シクロヘキサン：ニトロアルカン1：5の場合よりもこの温度は約25℃高くなった。また、シクロヘキサン：ニトロアルカン1：1（シクロヘキサン30ミリリットル：ニトロアルカン30ミリリットル）の場合、さらに均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化の温度が高くなった。しかしシクロヘキサンの割合をシクロヘキサン：ニトロアルカン1：1の場合より高くしても、均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化の温度はそれ以上は変化しなかった。このことから、シクロヘキサン、ニトロメタン、ニトロエタンの割合を変化させることにより、おのおの対応する温度で本溶媒混合物は均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態にすることが明らかになった。

【0019】このような特性は、シクロヘキサン—アセトニトリル、シクロヘキサン—アセトニトリル—任意の有機溶媒（例えばプロピオニトリル）、シクロヘキサン—ニトロアルカンに任意の有機溶媒（たとえばジメチルホルムアミド）を加えた混合有機溶媒系でも観測された。

【0020】実施例3

シクロヘキサン—ジメチルホルムアミド（DMF）—ジメチルアセトアミド（DMA）混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性。図3

10℃、一気圧において、反応容器（ガラス製）にシクロヘキサン50ミリリットルとアミド系有機溶媒であるジメチルホルムアミド（DMF）およびジメチルアセトアミド（DMA）とを組み合わせた溶媒システムをDMFとDMAの混合物を50ミリリットル添加して調製した。アミド系有機溶媒はDMF・DMAの混合比を10：0（50ミリリットル：0ミリリットル）、9：1（45ミリリットル：5ミリリットル）、8：1（40ミリリットル：10ミリリットル）、7：3（35ミリリットル：15ミリリットル）、6：4（30ミリリットル：20ミリリットル）、5：5（25ミリリットル：25ミリリットル）、4：6（20ミリリットル：30ミリリットル）、3：7（15ミリリットル：35ミリリットル）、2：8（10ミリリットル：40ミリリットル）、1：9（5ミリリットル：45ミリリットル）、および0：10（0ミリリットル：50ミリリットル）に変えたものを調製して用いた。これら11種類の有機溶媒混合物はすべて、10℃において2相（シク

ロヘキサンを主成分とする上層とアミド系有機溶媒を主成分とする下層)に分離した。この溶液について、各々逐次温度を上げたところ、グラフに示す温度以上に加熱することによって、完全に均一相溶混合溶液系の状態となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一相溶混合溶液系を維持した。また、均一相溶混合溶液系の状態となる温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した(分離溶媒系)。この均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。

【0021】実施例4

シクロヘキサン-アセトニトリル(AN)-プロピオニトリル(PN)混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性。図4

10℃、一気圧において、反応容器(ガラス容器)にシクロヘキサン50ミリリットルとニトリル系有機溶媒であるアセトニトリル(MeCN)およびプロピオニトリル(EtCN)の混合物50ミリリットルとを添加した。ニトリル系有機溶媒はMeCN/EtCNの混合比を10:0(50ミリリットル:0ミリリットル)、9:1(45ミリリットル:5ミリリットル)、8:1(40ミリリットル:10ミリリットル)、7:3(35ミリリットル:15ミリリットル)、6:4(30ミリリットル:20ミリリットル)、5:5(25ミリリットル:25ミリリットル)、4:6(20ミリリットル:30ミリリットル)、3:7(15ミリリットル:35ミリリットル)、2:8(10ミリリットル:40ミリリットル)、1:9(5ミリリットル:45ミリリットル)、および0:10(0ミリリットル:50ミリリットル)としたものを調製して用いた。これら11種類の有機溶媒混合物はMeCN/EtCNの比が2/8以上において、10℃において2相(シクロヘキサンを主成分とする上層とアミド系有機溶媒を主成分とする下層)に分離した(分離溶媒系)。この溶液に対して、各々逐次温度を上げたところ、グラフに示す温度以上に加熱することによって、均一相溶混合溶液系となった。これらの均一相溶混合溶液系は、均一化した温度以上の高い温度に保つ限り、外部から攪拌等の物理的な作用を施さなくても、静置状態で均一相溶混合溶液系の状態を維持した。また、均一相溶混合溶液系の状態になる温度以下に再び冷却すると、直ちに2相に分離した(分離溶媒系)。この均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化の現象は、加熱、冷却にともない、繰り返し可逆的に実施することが可能であった。

【0022】ここでは、本発明の溶媒システムを用いた場合の、化学成分を均一に溶解する均一相溶混合溶液系の状態と溶媒システムを構成するそれぞれの単一有機溶媒または混合有機溶媒を主成分とする相に分離し、分離

した一の相に前記化学成分が分離されること、換言すれば化学成分を化学反応後に分離しやすい溶媒システムであることを説明するためのものである。

【0023】溶媒システムにおける光反応開始剤の均一相溶混合溶液系への溶解一分離溶媒系の分離した相への前記光反応開始剤の回収の系の説明。

実施例5

25℃、一気圧において、シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン15:4:1(15ミリリットル:4ミリリットル:1ミリリットル)をガラス容器に入れる。この温度条件では、シクロヘキサンを主成分とする上層およびニトロアルカン(ニトロメタンおよびニトロエタンの混合物)を主成分とする下層に分離した。この溶媒システムにメチレンブルー(光反応開始剤)1ミリグラムを添加したところ、99.9%以上が下層に溶解した。次にこの混合溶液を45℃に加熱すると、均一相溶混合溶液系となり、メチレンブルーも前記均一溶液系中に溶解した。また、この溶液を再度25℃まで冷却すると、直ちに溶液は2相に分離し(分離溶媒系)、メチレンブルーは99.9%以上が下層(ニトロアルカン層)にのみ溶解した。本実施例で用いたニトロアルカン混合物(組成比:ニトロメタン:ニトロエタン4:1)では、シクロヘキサンとニトロアルカンの比を任意に変えて、同様に均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化を繰り返し、分離溶媒系ではメチレンブルーをニトロアルカン相に回収することができた。

【0024】実施例6

電解質および被酸化性有機化合物を含む溶媒システムを用いた選択的酸化反応を示す。均一相溶混合溶液系一分離溶媒系の状態変化と反応性を図5に示す。20℃、一気圧で、シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン1:3:2(シクロヘキサン:ニトロエタン:ニトロメタン1ミリリットル:3ミリリットル:2ミリリットル)混合溶液を調製した。このとき、有機溶媒系は2相に分離した。この混合溶液に支持電解質として過塩素酸リチウム200ミリグラムおよび電解基質としてヘキサデカンチオール10ミリグラムを添加した。この溶液の下層(ニトロアルカンを主成分とし、主として過塩素酸リチウムが溶解している相)にグラッシーカーボン電極(作用極)、白金陰極、銀・塩化銀標準電極を挿入し、-0.2~2.0ボルトまで往復(サイクリックボルタンメトリー)、100ミリボルト毎秒で電位を変化させ、それに対応する電流量を測定した。この温度では溶媒システムは分離溶媒系の状態であるので、その結果、ヘキサデカンチオールの酸化は殆どおこらず、チオール基の酸化を示す顕著なピークは観測されなかった。

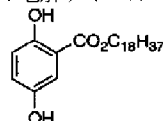
【0025】つぎに、この溶液を55℃に加熱したところ、全体が均一な溶液になった(均一相溶混合溶液系)。この状態で同様に電位-電流曲線を測定したところ、極めて顕著にチオール基の酸化を示す信号が観測さ

11

れた。さらに再び20℃に冷却して電位-電流曲線を測定した場合には、この酸化液は観測されなくなった。これらのことから、20℃で溶液系が相分離（分離溶媒系）した状態では、支持電解質の大部分が下層（ニトロアルカン相）に溶解し、電解基質の大部分が上層（シクロヘキサン相）に溶解しているため、電極表面における電子移動は起こらない。しかし、均一相溶混合溶液系した後は、支持電解質と電解基質が均一溶液中に溶解するので、容易に電極への放電が起こることによる。このように、わずかな温度変化を制御することによって、電解

【0026】実施例7

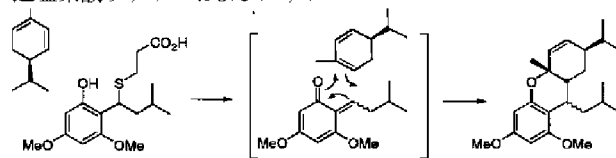
オクタデシル 2, 5-ジヒドロキシベンゾエートと 2, 3-ジメチルブタジエンの電解ディールスアルダー*



反応式1

【0028】実施例8

光電子移動によるクロマン合成。25℃、一気圧の条件下、パイレックス（登録商標）ガラス容器の中で、3-〔1-（2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシフェニル）-3-メチルブチルチオ〕プロパン酸を5.2ミリグラム、および α -フェランドレンを7.2ミリグラムをシクロヘキサン5ミリリットル、ニトロエタン4ミリリットル、ニトロメタン1ミリリットルの溶媒システムに添加、溶解する。さらに過塩素酸リチウム（メチレンブルーに光照射をすることによって進行する硫黄原子の光電子移動にともなう炭素-硫黄結合開裂反応の促進、および分子間環化反応の促進作用の機能をする。）を264ミリグラムとメチレンブルー2.3ミリグラムを添加し完全に溶解させる。過塩素酸リチウムおよびメチレ※

1/2(I-O₃CCH₂CH₂S)₂ 反応式2

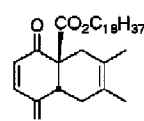
【0030】電極反応では、電解基質（電解酸化を行なう場合には被酸化性物質）の他に、支持電解質とそれを溶解する有機溶媒が必要である。一般には単一相溶液に電解基質と支持塩を添加して電極反応を行い、反応終了後に電解基質から化学変換により得られた生成物および支持塩を分離しなければならない。実施例5, 6, 7および8では、均一相溶混合等倍系と分離溶媒系との2つの溶媒系状態に温度条件を変えることにより可逆的に状態変化させることができる溶媒システムを用いることに★50

12

*反応。オクタデシル 2, 5-ジヒドロキシベンゾエート12ミリグラム、2, 3-ジメチルブタジエン30ミリグラムをシクロヘキサン5ミリリットルに溶解し、さらにニトロエタン3ミリリットル、ニトロメタン2ミリリットル、酢酸50ミリグラムを添加する。25℃一気圧ではこの溶液は二相に分離した。これを68℃（一気圧）まで加熱すると均一な溶液となった。この状態で、陽極にグラッシカーボン板陰極に白金板を用い、端子電圧2.0ボルト、電流0.3ミリアンペアでベンゾエート一分子あたり2.2電子に相当する電気量を与えた。その後、反応液を25℃まで冷却、相分離させた後、生成物をシクロヘキサン相から回収した。収率48%。上記反応式1を以下に示す。

【0027】

【化1】

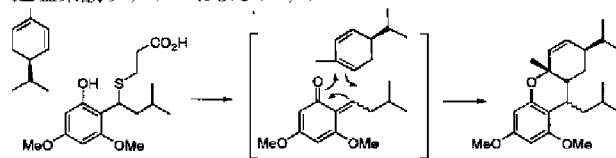


反応式1

※ンブルーは完全に下層（ニトロアルカン相）に溶解した。この溶液を55℃まで加熱することにより、完全に均一化させ、アルゴンガス気流下、ガラス容器外部からハロゲンランプ（可視光ランプ、波長域400nmから700nm）を4時間照射した。照射終了後、反応液を25℃まで冷却することにより、再び相分離が起こった（分離溶媒系）。このとき、下層にはメチレンブルー、過塩素酸リチウム、反応進行と共に生成したジスルフィド、および未反応の原料が回収された。また、シクロヘキサン層には生成物が回収された。収率53%。上記反応の反応式2を以下に示す。

【0029】

【化2】

1/2(I-O₃CCH₂CH₂S)₂ 反応式2

★より、均一相溶混合等倍系の状態で化学反応（光化学反応、電解反応）を実施し、さらに分離溶媒系の状態で2つ以上の成分（たとえば生成物と電解質）の分離を実現できた。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の溶媒システムを用いることにより、温度の制御により均一相溶混合溶液系と分離溶媒系との状態変化を容易に制御でき、この状態変化の制御により反応の制御および生成物などの

分離・精製を容易に実現できる化学物質を扱う処理系、反応系などを構築できるという優れた効果がもたらされる。また、更に均一相溶混合溶液系と分離溶媒系との状態変化により電気的特性などの特性を制御できるから、これらの特性を利用する機能システム的设计も可能であり、新しい技術の構築も期待できるという優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の溶媒システムの利用概念図

【図2】 シクロヘキサン：ニトロアルカン系溶媒シス 10

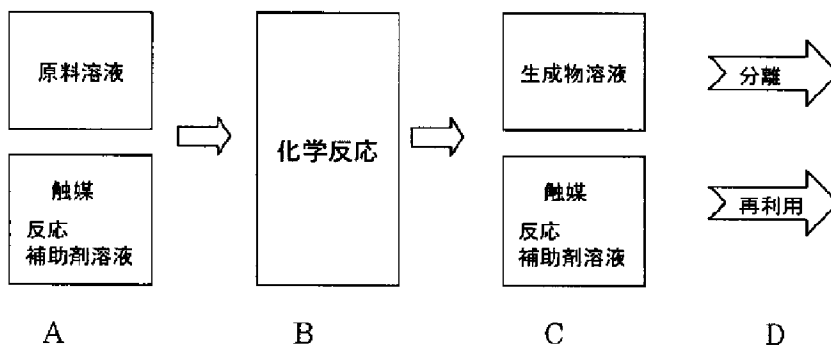
テムの均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化と温度との相関

【図3】 シクロヘキサ—ジメチルホルムアミド（DMF）—ジメチルアセトアミド（DMA）混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性

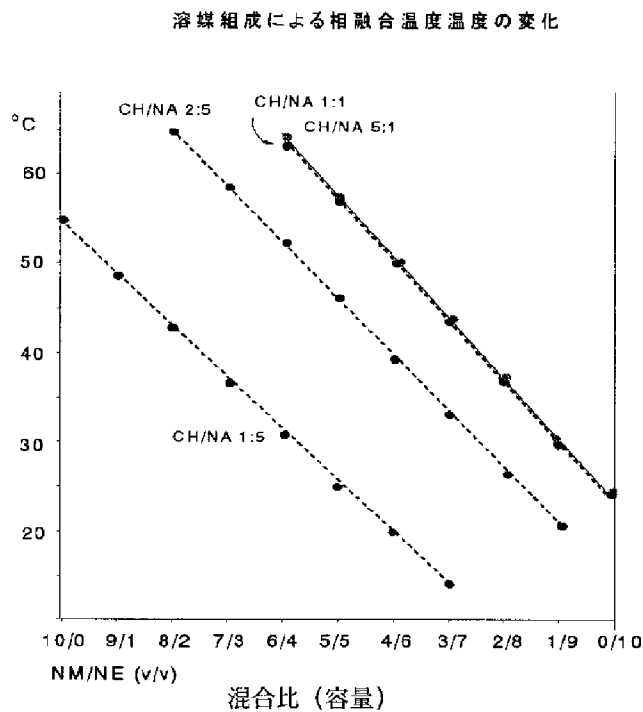
【図4】 シクロヘキサ—アセトニトリル（AN）—プロピオニトリル（PN）混合溶媒系の均一相溶混合溶液系への状態変化の温度特性

【図5】 均一相溶混合溶液系—分離溶媒系の状態変化と電解反応性

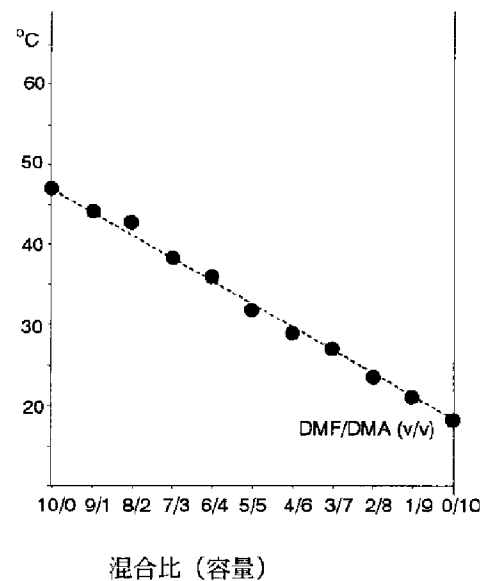
【図1】



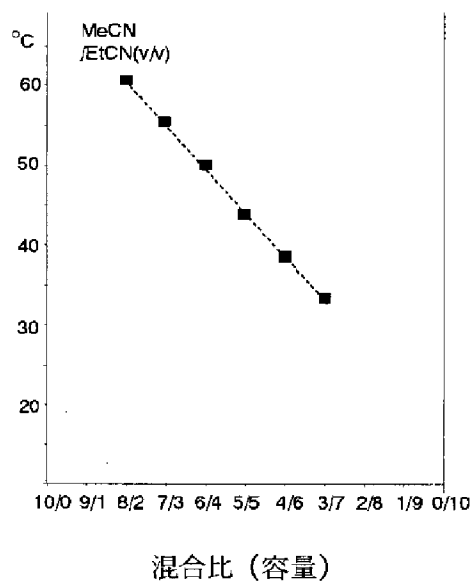
【図2】



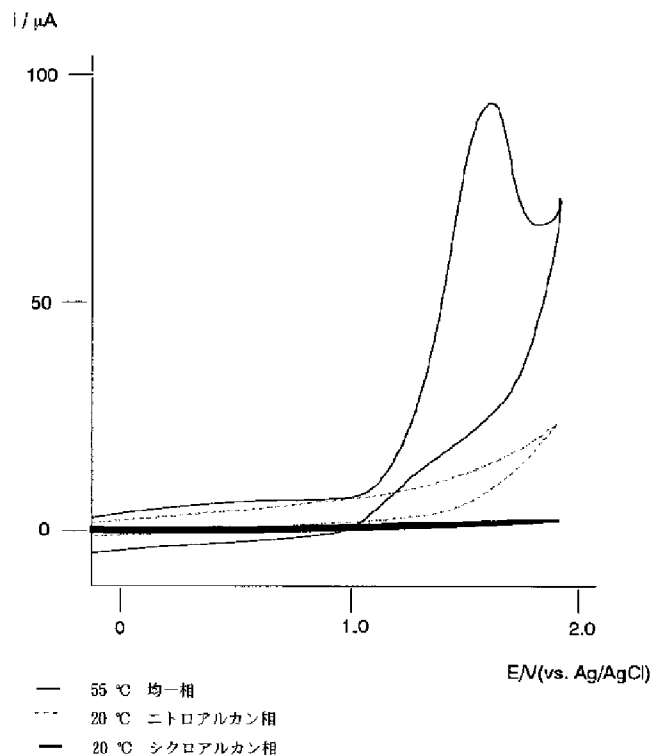
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ¹ (参考)
C 07 C 69/003		C 07 C 69/003	D
69/757		69/757	Z
C 07 D 311/82		C 07 D 311/82	

Fターム(参考) 4C062 HH17
 4G075 AA13 AA22 BA04 BB05 BD15
 CA02 CA03 CA20 CA32 CA33
 DA01
 4H006 AA02 AC28 AD16 BB11 BB18
 BC00 BC51 BJ30 BR70 KA31
 KC20